

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-022845

(43)Date of publication of application : 27.01.1992

(51)Int.Cl.

G01N 21/31

G01N 1/22

(21)Application number : 02-127671

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 16.05.1990

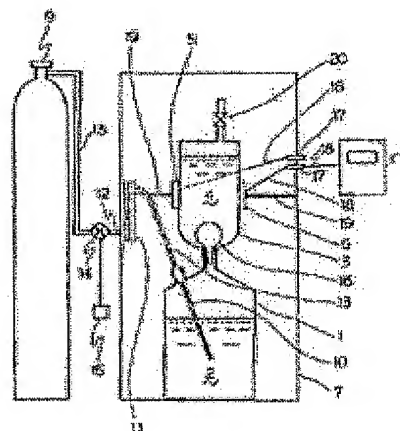
(72)Inventor : TSUCHIE MOTOO

(54) APPARATUS FOR ANALYZING ALDEHYDES IN INSULATING OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To quantitatively analyze aldehydes with good accuracy by measuring the absorption luminous intensity of an aq. soln. suspended with the silver generated by the reaction of the aldehydes and an aq. silver nitrate ammonium soln.

CONSTITUTION: An insulating oil 2 is put as a sample into a vessel 1 and an inert gas is introduced by a bubbling mechanism 10 into the insulating oil 2. The aq. silver nitrate ammonium soln. 4 is put into a glass vessel 3 and the gas extracted by bubbling from the insulating oil 2 and the inert gas are introduced by a bubbling mechanism 16 into the aq. soln. 4. The absorption luminous intensity of the aq. soln. 4 is measured by a light source 5 and a detector 6 shut off from stray light by a dark box 7 as a measuring system. The aq. silver nitrate ammonium soln. 4 of a low concn. is the absorption liquid of the aldehydes if the measurement is made in such a manner. The reduced silver is put into a stably suspended state under the stirring by the bubbling if the inert gas absorbing the aldehyde quantity is determined from the absorption luminous intensity of the absorption liquid.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-22845

⑬ Int. Cl.⁶G 01 N 21/31
1/22

識別記号

Z
H
N

庁内整理番号

7529-2J
7708-2J
7708-2J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 絶縁油中アルデヒド類分析装置

⑯ 特 願 平2-127671

⑰ 出 願 平2(1990)5月16日

⑱ 発 明 者 土 江 基 夫 兵庫県赤穂市天和351番地 三菱電機株式会社赤穂製作所
内

⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 大 岩 増 雄 外2名

日 月 年 日 時 分 秒

【産業上の利用分野】

本発明は絶縁油中のアルデヒド類の分析装置に関する。

【従来の技術】

アルデヒド類の分析法としては、従来から種々の方法が知られている。たとえば、フクシン亜硫酸（シッフ試薬）、β-メチル-2-ベンゾチアゾレンヒドラゾン、テトラゾリウム塩、ジアソベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホヒドロキサム酸、0-ジアニリジン、p-フェニレンジアミン過酸化水素、アソベンゼンフェニルヒドラジンスルホン酸、ナトリウムベンタシアノアミンフェロアートと酸化水素などによる呈色反応や硝酸銀アンモニウムによる銀鏡反応が知られている。（分析化学便覧：日本分析化学会編、改訂二版、p342～343）これらのうち、銀鏡反応はきわめて簡便で定性分析によく用いられるが、他法はかなり複雑である。銀鏡反応はきわめて鋭敏で微量のアルデヒド類を検出するが、ガラス容器表面に不均一に析出する銀を目視で確認しているために定量分析には不

1. 発明の名称

絶縁油中アルデヒド類分析装置

2. 特許請求の範囲

- (1) 絶縁油試料を入れる第1容器、不活性気体を絶縁油に導入するために前記第1容器に設けられた第1バブリング機構、低濃度の硝酸銀アンモニウム水溶液を入れる第2容器、前記不活性気体と、前記絶縁油中からバブリングにより抽出された気体とを該硝酸銀アンモニウム水溶液に導入するために前記第2容器に設けられた第2バブリング機構、前記硝酸銀アンモニウム水溶液の吸光光度を測定するための吸光光度測定系および該吸光光度測定系を遮光から遮断するための遮光要素を備えた絶縁油中アルデヒド類分析装置。
3. 発明の詳細な説明

特開平4-22845(2)

向きであった。以上のような理由からアルデヒド類の分析の装置化は困難であった。

【発明が解決しようとする課題】

このように、従来のアルデヒド類の分析法のうち、従来の銀鏡反応は、他の複雑な分析法と比べ、きわめて簡便で定性分析には適しているが、不均一な膜が容器壁面に析出するため、定量分析に不向きであり、よってその装置化は困難であるという問題点があった。

本発明は前記のような問題点を解消するためになされたもので、簡便かつ高感度であり、アルデヒド類の定量的な測定が可能な分析装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明により

絶縁油試料を入れる第1容器、

不活性気体を絶縁油に導入するために前記第1容器に設けられた第1バブリング機構、

硝酸銀アンモニウム水溶液を入れる第2容器、

前記不活性気体と、前記絶縁油中からバブリング

により抽出された気体とを硝酸銀アンモニウム水溶液に導入するために前記第2容器に設けられた第2バブリング機構、

前記硝酸銀アンモニウム水溶液の吸光光度を測定するための吸光光度測定系および

該吸光光度測定系を遮光（外部光を含む）から遮断するための遮光要素

を備えた絶縁油中アルデヒド類分析装置が提供される。

すなわち、本発明のアルデヒド類の分析装置は、絶縁油から不活性気体を用いたバブリングによって抽出されたアルデヒド類を低濃度（アルデヒドによって還元された銀が銀鏡をつくらない濃度）の硝酸銀アンモニウム水溶液に導き、一定時間経過後、水溶液の吸光光度を測定するものである。

たとえば、本発明の分析装置は暗箱内容器に入れた絶縁油を不活性気体でバブリングしたのち、該不活性気体とバブリングして抽出された気体とで、さらに硝酸銀水溶液をバブリングし、該硝酸銀水溶液の光の透過度で絶縁油中アルデヒド類を

計測することを特徴とするものである。

【作用】

本発明におけるアルデヒド類の分析装置は、低濃度の硝酸銀アンモニウム水溶液をアルデヒド類の吸収液として用い、絶縁油からアルデヒド類を抽出した不活性気体で吸収液をバブリングするものであり、これによって還元された銀がバブリングによる攪拌で安定した懸濁状態となるので、吸収液の吸光光度からアルデヒド量を求めることができるのである。

【実施例】

本発明に用いるバブリング機構としては、前記第1および第2容器内の液体中に気体を導入できるものであればよくに限定されるものでなく、その具体例としては、導管、ボール、ボールフィルターなどがあげられる。これらのうち、前記ボールは、容器の底部に置かれたばあいにバブリング時には浮き上がりバブリングしないときは液体の落下を防ぐという点で好ましい。

なお、気液接触効率を高めるには、多数の小気

泡を容器内に広く分散しうるものが好ましい。

前記吸光光度測定系としては、たとえば発光器および検出器からなるものなどを用いることができ、なかでも発光器はタングステンハロゲンランプが長寿命で安定性に優れている点で好ましい。

前記吸光光度測定系は遮光（外部光を含む）の入射を防ぐために遮光要素に覆われており、ここでのいう遮光要素とは、吸光光度測定系に遮光が侵入するのを防ぐものであればよくに限定されるものではなく、その具体例としては、暗箱、暗室、などがあげられる。

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。第1図は、本発明の一実施例を示す分析装置の詳細図である。図において(1)は絶縁油試料を入れる容器（第1容器）、(2)は絶縁油試料、(3)は硝酸銀アンモニウム水溶液を入れるガラス容器（第2容器）、(4)は硝酸銀アンモニウム水溶液、(5)および(6)はそれぞれ硝酸銀アンモニウム水溶液(4)の吸光光度を測定するための光源および検出器（吸光光度測定系）、(7)は吸光光度測定系を遮光から

特開平4-22845(3)

遮断するための暗箱(遮断要素)、⑧は吸光光度を表示する装置、⑨は絶縁油(2)をバブリングするための不活性気体のポンプ、⑩は不活性気体(9)を絶縁油中でバブリングするための導管(第1バブリング機構)、⑪は不活性気体(9)の流量を調整するための流量計、⑫は暗箱(7)内外の気体配管を接続するためのターミナル、⑬は配管、⑭は電磁バルブ、⑮はタイマー、⑯はバブリング時に浮き上がり、かつバブリングしないときは硝酸銀アンモニウム水溶液(4)の落下防止の役目を果たすボール(第2バブリング機構)、⑰は暗箱(7)内外の電気配線を接続するためのターミナル、⑱は配線、⑲は光源(5)と検出器(6)を固定するための支持軸、⑳是不活性気体を通がすためおよび硝酸銀アンモニウム水溶液(4)を導入するために用いるコックである。

一般にアルデヒド類は、強い還元性を示し、硝酸銀アンモニウムとはつぎのような銀鏡反応をする。



容器(第2容器)⑬側への析出を防ぐために硝酸銀アンモニウム水溶液(4)内での攪拌作用を有する不活性気体のバブリングを採用している。とくにアルデヒドは酸化還元反応を起こしやすいので、空気などの酸素を含む気体のバブリングは不適切である。

光源(5)はとくに指定するものではないが、単色光であれば銀鏡溶液の吸光光度が比較的高い400nm付近のものたとえば380～500nmのものが好ましい。検出器(6)は精度のよい光電子増倍管などが好ましい。また、測定系は雑光の入射を防ぐために暗箱(7)に入れる必要があり、気体配管や電気配線の接続もそれぞれターミナル⑫、⑬を介することが必要である。

電磁バルブ⑭およびタイマー⑮は、測定精度を向上させるためにバブリング時間を一定に保つためのものである。

第2図は、本発明の他の実施例を示す分析装置の詳図である。②はヒーターである。アルデヒド類のうち、ホルムアルデヒドおよびアセトアル

デヒドの測定に通常用いられる硝酸銀アンモニウム水溶液は、それぞれ5～10%の硝酸銀水溶液、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液の混合液であった。

これに対して、本発明の装置において用いる硝酸銀アンモニウム水溶液(4)は、アルデヒドによって還元された銀が銀鏡をつくらず、安定した微細な懸濁液を形成するようにするために、それぞれ0.01～0.1%の硝酸銀水溶液、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を混合して作成する。使用する液の濃度が0.01%以下であると銀の還元反応が起こりにくくなり、0.1%以上であると還元された銀が銀鏡として析出しやすくなる。懸濁液が安定して分散するように、さらに少量の界面活性剤を添加しておくことが好ましい。

絶縁油からのアルデヒド類の抽出は、水溶液やメタノールなどと振とうする方法や絶縁油を気体でバブリングする方法が考えられる。本発明の装置では、抽出、反応、測定を連続操作で行い、かつ反応および測定操作において、還元された銀の

デヒドは、沸点がそれぞれ-21℃および30.2℃と比較的低いので、常温でバブリングして簡単に抽出することができる。しかしながら、プロピオンアルデヒドおよびブチルアルデヒドのように分子量が大きくなると、沸点もそれぞれ47.3℃および75.7℃といったように上昇する。したがって高沸点のアルデヒドを迅速に抽出するばあい、絶縁油を加熱することが好ましい。

第3図は、本発明のもとになる測定例を示すグラフであり、0.8mg/lのホルムアルデヒドを添加した絶縁油(2)のバブリング時間と硝酸銀アンモニウム水溶液(4)の吸光光度との関係を示した結果である。硝酸銀アンモニウム水溶液(4)は、それぞれ0.02%硝酸銀水溶液、0.02%水酸化ナトリウム水溶液および0.06%アンモニア水溶液を容量比1/1/3で混合した混合液80mlを用いた。絶縁油(2)80mlを流量100ml/minの乾燥窒素でバブリングした。ガラス容器⑬の直径は10mmとし、波長400nmで測定した。吸光光度はバブリング開始後5分まで急激に増加するが、そののちはゆるや

特開平4-22845(4)

かに増加する。バブリング時間 120分の値を 100%とすると、バブリング時間80分での値は97%に相当する。

第4図は、本発明のもとになるアルデヒド濃度と硝酸銀アンモニウム水溶液(4)の吸光光度との関係を示す測定結果である。アルデヒド濃度を0～1.0mg/lとし、バブリング時間を50分としているほかは、第3図の測定とはほぼ同一条件である。アルデヒド濃度と吸光光度とのあいだにはよい相関性がみられ、この装置による分析法がアルデヒド類の定量分析に有効であることがわかる。

本発明は、絶縁油中のアルデヒド類の測定について述べたが、アルコール類や他の液体中のアルデヒド類の測定にも利用できることは言うまでもない。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明によれば、アルデヒド類と硝酸銀アンモニウム水溶液との反応によって生ずる銀を安定な懸濁液として水溶液中に分散させ、その吸光光度を測定する装置によってアルデヒド

類の定量分析が精度よくできるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

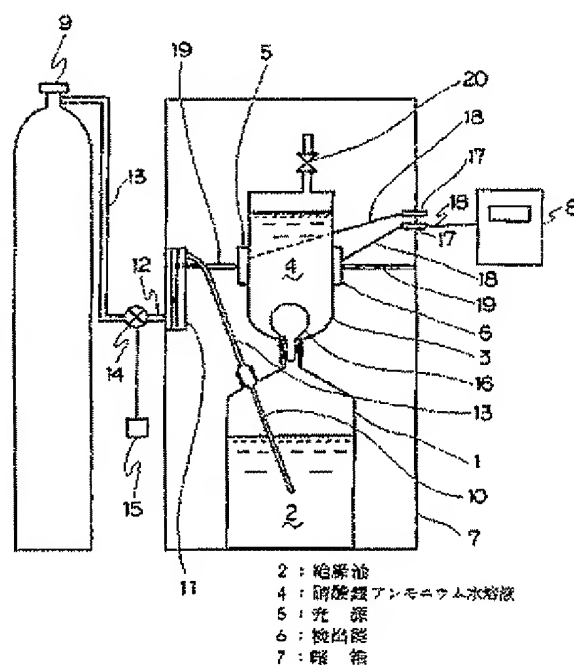
第1図は本発明の一実施例を示す詳細図、第2図は本発明の別の実施例を示す詳細図、第3図および第4図は本発明のもとになる測定結果を示すグラフである。

(図面の主要符号)

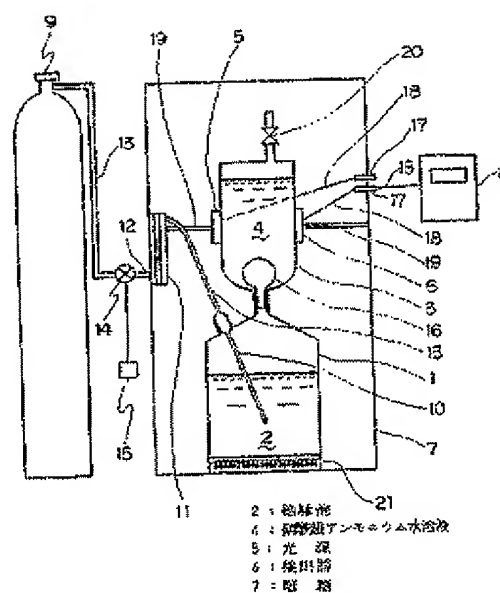
- (2)：絶縁油
- (4)：硝酸銀アンモニウム水溶液
- (5)：光源
- (6)：検出器
- (7)：暗箱

代 理 人 大 岩 増 雄

オ 1 図

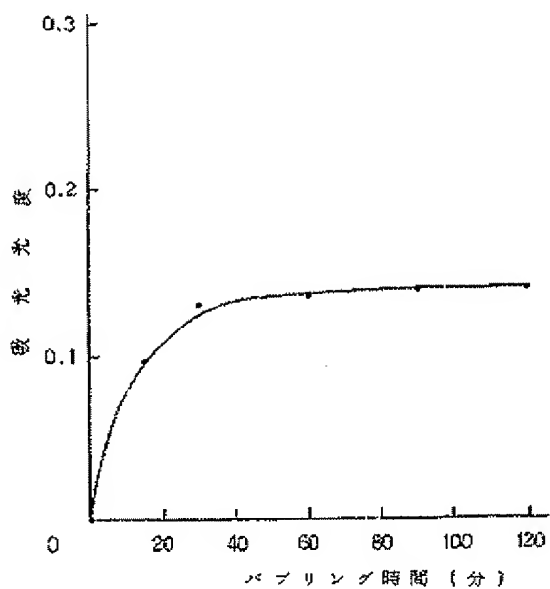


オ 2 図



特開平 4-22845 (5)

オ 3 ㊦



オ 4 ㊦

